

東海大学大学院平成 25 年度博士論文

二酸化マンガン系フィルターを用いた  
空気清浄装置による室内空气中ホルムアルデヒドの  
分解除去に関する研究

指導 関根 嘉香 教授

小座野 貴弘

## 論文要旨

ホルムアルデヒド（以下、HCHO と略記する）は、接着剤、塗料、防腐剤等の工業材料の原料として広く利用されている揮発性の有機化合物である。しかしながら HCHO は粘膜への刺激性を有し、シックハウス症候群の原因物質と考えられ、またヒトに対する発がん性を有することから、生活環境、特に室内空気中の HCHO 曝露に起因する健康リスクは重大な関心事となっている。

HCHO による室内空気汚染は、①HCHO を放散する建築材料等を用いた住宅・ビル等の居室、②防腐剤としてホルマリンを使用する医療施設、③ホルマリン燻蒸により殺菌する実験動物飼育施設や医薬品生産施設等（以下、ホルマリン燻蒸施設）において発生する。②の医療施設については、近年 Push-Pull 換気装置の導入等により一定の管理方法が確立したが、ppb レベルの空気汚染が問題となる①の住宅・ビル等の居室、数千 ppm レベルの HCHO を 2 ppm にまで低減して排出することが要求される③のホルマリン燻蒸施設については課題がある。

室内空気中 HCHO 濃度の低減技術として、従前よりいくつかの方法が提案されているが、その中で二酸化マンガン（以下、 $\text{MnO}_2$  と略記する）を用いた HCHO の常温分解に着目した。 $\text{MnO}_2$  は常温で HCHO を二酸化炭素（以下、 $\text{CO}_2$  と略記する）と水（以下、 $\text{H}_2\text{O}$  と略記する）に無機化し、熱や光など外部からのエネルギーを供給する必要がないため省エネルギー性に優れる。また広い濃度（ppb レベル～数千 ppm）に対しても適用可能であることから、 $\text{MnO}_2$  をフィルター形状に加工し、空気清浄装置に組み込むことにより、上記①、および③の用途に共通して利用可能な室内空気中 HCHO 濃度低減技術を提供できると考えた。すなわち本研究の目的は、 $\text{MnO}_2$  を主成分とするハニカム構造のフィルター（ $\text{MnO}_2$  系フィルター）を組み込んだ空気清浄装置による室内空気中 HCHO 濃度低減効果を明らかにすることである。

まず一般住宅の居室を対象にした空気清浄装置の開発に取り組んだ。空気清浄装置の仕様を決定するため、北海道、関東、関西、および信州地域を中心に戸建て住宅、および集合住宅 242 ケースについて室内空気中 HCHO 濃度を実測し、厚生労働省が定める室内濃度指針値（ $0.1\text{mg m}^{-3}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 換算  $0.08\text{ ppm}$ ）以下を目標として装置設計を行った。試作した空気清浄装置は、実大実験室で HCHO 除去性能を検証した後、実際の新築集合住宅において HCHO 濃度低減効果を確認した。その結果、空気清浄装置の運転に伴い室内空気中 HCHO 濃度は有意に低減し、目標値以下を達成することはできたが、HCHO 濃度低減効果の表れ方が住宅によって異なり、高气密住宅では、従来の HCHO の質量収支に基づく濃度予測式では室内 HCHO 濃度低減効果の予測が困難であることを見出した。これは建築材料から

の HCHO 放散量が室内空气中 HCHO 濃度に依存するためと考えられ、HCHO 放散量が建材表面と室内空気間の濃度勾配に依存することを考慮し、空気清浄装置を使用した場合の室内空气中 HCHO 濃度低減効果に関する新たな濃度予測式（遷移状態モデル）を導いた。そこで改めて気密性能が高い新築集合住宅においてフィールド実験を行い、この遷移状態モデルの妥当性を確かめた。

次にホルマリン燻蒸施設を対象に空気清浄装置の開発に取り組んだ。ホルマリン燻蒸後の室内空气中 HCHO 濃度は数千 ppm に及び、燻蒸した部屋に入室する前には十分な換気が必要となる。しかしながら換気に伴い大気に排出される HCHO に対しては自治体によって排出基準が設けられ、最も厳しい京都府の排出基準（2 ppm, 25 °C換算 2.5 mg m<sup>-3</sup>）を目標として装置設計を行った。試作した空気清浄装置を用い、実大実験室において初期濃度 500~3,000 ppm（25 °C換算 613~3,681 mg m<sup>-3</sup>）の HCHO を対象に除去性能に関する実験を行った結果、空気清浄装置の運転に伴い室内空气中 HCHO 濃度は有意に低減し、目標値以下を達成することができた。さらに運転 24 時間後には、生成した CO<sub>2</sub> の物質量が分解された HCHO の物質と同等になることを実大サイズではじめて確認した。一方、空気清浄装置運転中の室内空气中 HCHO 濃度は段階的に減衰する傾向を示した。これは MnO<sub>2</sub> による HCHO 分解除去が、Langmuir-Hinshelwood 機構に基づき、反応速度が吸着サイトにおける表面被覆率に依存するためと考えられた。

MnO<sub>2</sub>系フィルターの実用上の課題として HCHO 除去性能の持続性が挙げられる。①の居室用途では顕著ではないが、数千 ppm レベルの HCHO を処理する③ホルマリン燻蒸施設では、長時間の使用に伴い HCHO 除去性能の低下が顕著であった。そこで自己酸化還元性を有する MnO<sub>2</sub> と二酸化セリウムの混合粒子に着目し、これをハニカム構造のフィルターに成型して HCHO 除去試験を行ったところ、MnO<sub>2</sub> 単独に比べて著しく HCHO 除去性能の持続性が向上することを確認した。さらに、空気清浄装置の用途拡大を想定し、湿度と硫黄系ガスの影響について検証した。高湿度時には HCHO 除去性能に差異が生じたが、HCHO 除去性能の持続性には影響しないことを明らかにした。

以上のことから、本研究では住宅・ビル等の居室、およびホルマリン燻蒸施設における室内空气中 HCHO 濃度の低減に有効な空気清浄装置を提供し、かつ空気清浄装置運転時の HCHO 濃度の挙動が、建築材料や除去材料自体の表面における HCHO の挙動に関連することを明らかにした。本研究の成果に基づく空気清浄装置は実用に供しており、HCHO 曝露による健康リスクの低減や大気環境保全に寄与している。一方、世界的には HCHO の発がん性を考慮したより厳しいガイドラインの設定がはじまっており、本研究の成果は今後の室内空气中 HCHO 濃度低減対策に広く応用されることが期待される。